

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018864

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-412452
Filing date: 10 December 2003 (10.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月10日
Date of Application:

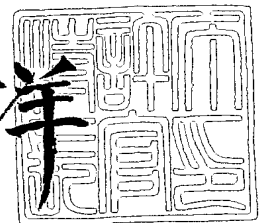
出願番号 特願2003-412452
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-412452]

出願人 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社
Applicant(s): ダウコーニング アジア株式会社
ダウコーニング コーポレーション

2005年 1月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0001839
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08L 83/04
G02B 01/04
G02B 06/10

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内
【フリガナ】 ワタナベ トシノリ
【氏名】 渡辺 俊範

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市美浜区磯辺1丁目36番8号
【フリガナ】 オガワ タクヤ
【氏名】 小川 琢哉

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎681番地 イクセレンス姉崎205号
【フリガナ】 タケウチ カスミ
【氏名】 竹内 香須美

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内
【フリガナ】 ヨシタケ マコト
【氏名】 吉武 誠

【発明者】
【住所又は居所】 アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, フォックスボロ コート 6001
【氏名】 シェドリック オー グローバー

【発明者】
【住所又は居所】 アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, パターソン ロード 1276
【氏名】 マリー ケイ トマリア

【特許出願人】
【識別番号】 000110077
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社
【代表者】 齊藤 圭史郎

【特許出願人】
【識別番号】 000109185
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
【氏名又は名称】 ダウ コーニング アジア株式会社
【代表者】 一谷 秀司

【特許出願人】
【識別番号】 500295461
【住所又は居所】 アメリカ合衆国, ミシガン 48611, オーバーン, ウェストザルツブルグロード 2200
【氏名又は名称】 ダウ コーニング コーポレーション
【代表者】 ロジャー イー ゴブロッグ

【代理人】

【識別番号】 100091579

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保田 芳譽

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706408

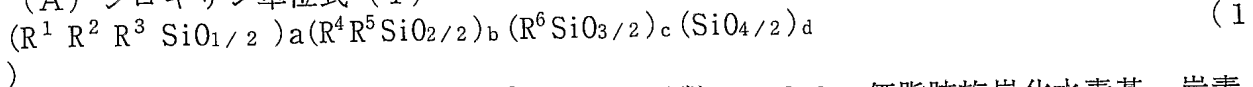
【包括委任状番号】 0305538

【包括委任状番号】 0315349

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(A) シロキサン単位式 (1)



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は炭素原子数 1～6 の一価脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6～10 の一価芳香族炭化水素基およびエポキシ基含有一価炭化水素基から選択される有機基であり、エポキシ基含有一価炭化水素基を有するシロキサン単位が一分子中 2～50 モル%であり、全有機基の 15 モル%以上が炭素原子数 6～10 の一価芳香族炭化水素基であり、 $a+b+c+d=1$ であり、 a は平均 $0 \leq a < 0.4$ であり、 b は平均 $0 < b < 0.5$ であり、 c は平均 $0 < c < 1$ であり、 d は平均 $0 \leq d < 0.4$ であり、 b 、 c は平均 $0.01 \leq b/c \leq 0.3$ である。) で表されるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 100 重量部、

(B) 光重合開始剤 0.05～20 重量部、および

(C) 有機溶媒 0～5000 重量部からなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

【請求項 2】

フィルム状硬化物用である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

【請求項 3】

光伝送部材用である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

【請求項 4】

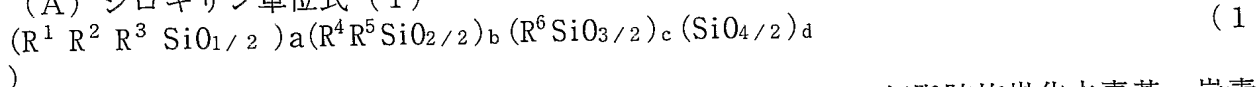
光伝送部材が光導波路である請求項 3 記載の活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

【請求項 5】

活性エネルギー線が紫外線である請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項記載のオルガノポリシロキサン樹脂組成物。

【請求項 6】

(A) シロキサン単位式 (1)



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は炭素原子数 1～6 の一価脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6～10 の一価芳香族炭化水素基およびエポキシ基含有一価炭化水素基から選択される有機基であり、エポキシ基含有一価炭化水素基を有するシロキサン単位は一分子中 2～50 モル%であり、全有機基の 15 モル%以上が炭素原子数 6～10 の一価芳香族炭化水素基であり、 $a+b+c+d=1$ であり、 a は平均 $0 \leq a < 0.4$ であり、 b は平均 $0 < b < 0.5$ であり、 c は平均 $0 < c < 1$ であり、 d は平均 $0 \leq d < 0.4$ であり、 b 、 c は平均 $0.01 \leq b/c \leq 0.3$ である。) で表されるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂に、(B) 光重合開始剤存在下で (ただし、(A) 成分 100 重量部 (B) 成分 0.05～20 重量部である)、活性エネルギー線を照射することにより硬化させることを特徴とする光伝送部材。

【請求項 7】

光伝送部材が光導波路である請求項 6 記載の光伝送部材。

【請求項 8】

光導波路の形状がフィルム状である請求項 6 記載の光伝送部材。

【請求項 9】

活性エネルギー線が紫外線である請求項 6 記載の光伝送部材。

【請求項 10】

請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を基板に塗布

する工程、ついで塗布された該組成物に活性エネルギー線を照射することにより硬化させる工程からなることを特徴とする光伝送部材の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を基板に塗布し、塗布物に活性エネルギー線を照射し硬化させて下部クラッド層を形成し、この下部クラッド層上に請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物（ただし、その硬化物の屈折率はクラッド層用の硬化物より大である）を塗布し、塗布物に活性エネルギー線照射により硬化させてコア層を形成し、このコア層を必要に応じて所望形状に加工し、このコア層上、あるいは、所望形状のコア層上と下部クラッド層上に請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を塗布し、塗布物に活性エネルギー線照射により硬化させて上部クラッド層を形成することを特徴とする光導波路の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物、光伝送部材および光伝送部材の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ基と芳香族炭化水素基を有するオルガノポリシロキサン樹脂と光重合開始剤からなる活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物、光重合開始剤存在下での該オルガノポリシロキサン樹脂への活性エネルギー線照射による硬化物からなる光伝送部材および光伝送部材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

石英やガラスは、光ファイバー材料のみならず、光通信用光学材料としても信頼性が高い材料として使用されている。しかしながら、これら無機材料は高温加工が必要であり、生産性に劣ることから、加工性、耐久性のある通信素子用有機材料が求められるようになった。最も信頼性の高い有機材料としてポリイミドがあり、電子部品用材料として広く利用されている。一方、オルガノポリシロキサンは、光透過性、電気絶縁性、光安定性、熱安定性等が優れていることから、オプトエレクトロニクスの分野で注目されている。光伝送材料として要求される物性の中で、1300～1660nmの通信波長帯に吸収を有しないこと、ポリマー鎖の配向による複屈折がない等の光学的特性、デバイスアセンブリにおける耐熱性、耐吸湿性、耐水性が重要視され、ポリイミド、オルガノポリシロキサン系材料を中心に上述の特性改良が進められている。

【0003】

特開平3-43423では、 $(R_1R_2SiO_2/2)$ 単位（式中、 R_1 および R_2 は、アルキル基又はフェニル基の水素原子を重水素原子またはハロゲン原子に置換した基である）からなるポリシロキサン製、 $(R_1SiO_3/2)$ $(R_2SiO_3/2)$ 単位（式中、 R_1 および R_2 は、アルキル基又はフェニル基の水素原子を重水素原子またはハロゲン原子に置換した基である）からなるポリシロキサン製、またはこれら両単位の共重合体製の光学素子、光学材料が提案されており、特開平4-157402では、同様のポリシロキサン製の光導波路が提案されているが、アルキル基又はフェニル基の水素原子を重水素原子またはハロゲン原子に置換するので材料コストが高くなるという問題、および、硬化させないので耐熱性、耐溶剤性が乏しいという問題がある。特開2000-230052では、 $(R_1SiO_3/2)$ 単位と $(R_1(HO)SiO_2/2)$ 単位（式中、 R_1 は、フッ素化アルキル基またはフッ素化アリールアルキル基である）とからなる重合体製の光学材料が提案されているが、フッ素化アルキル基やフッ素化アリールアルキル基を有するため材料コストが高くなるという問題、および、硬化させるのに高温、長時間を要するという問題がある。

【0004】

特開平9-124793では、 $(R_1SiO_3/2)$ 単位と $(R_1(HO)SiO_2/2)$ 単位と $(R_1(EO)SiO_2/2)$ 単位と $(R_1R_2SiO_2/2)$ 単位（式中、 R_1 および R_2 は、アルキル基、フェニル基、またはこれらの基の水素原子を重水素原子またはハロゲン原子に置換した基であり、Eはエポキシ含有有機基である）とからなる熱硬化性重合体製の光導波路、および、該重合体と光重合触媒とからなる紫外線硬化性高分子材料製の光導波路が提案されているが、エポキシ含有有機基が酸素原子を介してケイ素原子に結合しているので、加水分解性があり、耐水性に劣るという問題、および、耐熱性に劣り、熱処理後に屈折率が変化しやすいという問題がある。特開2000-180643では、 $(PhSiO_3/2)$ 単位と $(R_1SiO_3/2)$ 単位（式中、 R_1 は炭素原子数1～3のアルキル基、Phはフェニル基またはその誘導体である）とからなる有機オリゴマーと重合開始剤からなる光導波路用感光性組成物、 $(PhSiO_3/2)$ 単位と $(R_1R_2SiO_2/2)$ 単位（式中、 R_1 および R_2 は炭素原子数1～3のアルキル基、Phはフェニル基またはその誘導体である）とからなる有機オリゴマーと重合開始剤からなる光導波路

用感光性組成物、 $(Ph(ZCH_2O)SiO_3/2)$ 単位と $(PhSiO_3/2)$ 単位（式中、Ph はフェニル基またはその誘導体であり、Z はエポキシ基である）とからなる有機オリゴマーと重合開始剤からなる光導波路用感光性組成物が提案されているが、前 2 者は光重合性に劣り、後者はエポキシ含有有機基が酸素原子を介してケイ素原子に結合しているため、加水分解性があり、耐水性に劣るという問題、および、耐熱性に劣り、熱処理後に屈折率が変化しやすいという問題がある。

【0005】

一方、特開昭 56-38350 ではエポキシ官能性ポリジオルガノシロキサンとビスアールヨードニウム塩とからなる紫外線硬化性被覆組成物が提案されており、特開平 6-41433 ではトリメチルシリル末端基とエポキシ基を有する線状オルガノポリシロキサンとオニウム硼酸塩とからなる紫外線硬化性コーティング組成物が提案されているが、いずれも直鎖状のジオルガノポリシロキサンを主剤としているので硬化物は物理的強度および耐溶剤性に劣り、紙やプラスチックフィルムにコーティングして粘着物質に対する剥離性、離型性を付与するために使用されているにすぎない。特開平 8-193167 では、式 $(RRSiO_2/2)$ で示されるポリシロキサン、式 $(RSiO_3/2)$ で示されるポリシロキサン、もしくはこれらの共重合ポリシロキサン（式中、R は、エポキシ基を含むアルキル置換基あるいは炭化水素基である）と酸発生剤とからなる感光性樹脂組成物が提案されているが、主としてレジスト用であり、硬化物自体の単独使用は意図されていない。また、具体例はエポキシ基の炭素原子がケイ素原子に直結した共重合ポリシロキサンであるため製造が容易でなく、共重合ポリシロキサンについてなんら説明されていない。

【0006】

- 【特許文献 1】特開平 3-43423 号公報
- 【特許文献 2】特開平 4-157402 号公報
- 【特許文献 3】特開 2000-230052 号公報
- 【特許文献 4】特開平 9-124793 号公報
- 【特許文献 5】特開 2000-180643 号公報
- 【特許文献 6】特開昭 56-38350 号公報
- 【特許文献 7】特開平 6-41433 号公報
- 【特許文献 8】特開平 8-193167 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、紫外線に代表される活性エネルギー線（高エネルギー線）照射により迅速に硬化し、硬化物はフィルム状であっても形態保持性優れ、耐溶剤性に優れ、通信波長帯での光透過率が高く、高温に曝されても光透過率や屈折率の変化がわずかである、活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を提供すること、フィルム状であっても形態保持性に優れ、耐溶剤性に優れ、通信波長帯での光透過率が高く、高温に曝されても光透過率や屈折率の変化がわずかである、オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる光伝送部材を提供すること、さらには、かかる光伝送部材の簡便かつ効率的な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果本発明に到達した。すなわち本発明は、

[1] (A) シロキサン単位式 (1)

$$(R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2})_a (R^4 R^5 SiO_{2/2})_b (R^6 SiO_{3/2})_c (SiO_{4/2})_d \quad (1)$$

（式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は炭素原子数 1～6 の一価脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6～10 の一価芳香族炭化水素基およびエポキシ基含有一価炭化水素基から選択される有機基であり、エポキシ基含有一価炭化水素基を有するシロキサン単位が一分子中 2

～50モル%であり、全有機基の15モル%以上が炭素原子数6～10の一価芳香族炭化水素基であり、 $a+b+c+d=1$ であり、 a は平均 $0 \leq a < 0.4$ であり、 b は平均 $0 < b < 0.5$ であり、 c は平均 $0 < c < 1$ であり、 d は平均 $0 \leq d < 0.4$ であり、 b 、 c は平均 $0.01 \leq b/c \leq 0.3$ である。)で表されるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 100重量部、

(B) 光重合開始剤 0.05～20重量部、および

(C) 有機溶媒 0～5000重量部からなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

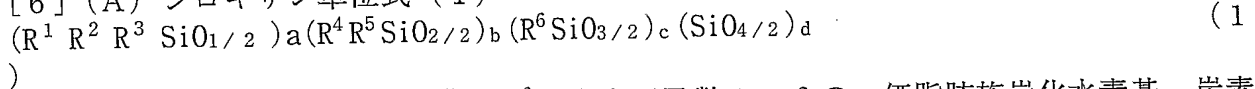
[2] フィルム状硬化物用である[1]記載の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

[3] 光伝送部材用である[1]記載の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

[4] 光伝送部材が光導波路である[3]記載の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。

[5] 活性エネルギー線が紫外線である[1]から[4]のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン樹脂組成物。

[6] (A) シロキサン単位式 (1)



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は炭素原子数1～6の一価脂肪族炭化水素基、炭素原子数6～10の一価芳香族炭化水素基およびエポキシ基含有一価炭化水素基から選択される有機基であり、エポキシ基含有一価炭化水素基を有するシロキサン単位は1分子中2～50モル%であり、全有機基の15モル%以上が炭素原子数6～10の一価芳香族炭化水素基であり、 $a+b+c+d=1$ であり、 a は平均 $0 \leq a < 0.4$ であり、 b は平均 $0 < b < 0.5$ であり、 c は平均 $0 < c < 1$ であり、 d は平均 $0 \leq d < 0.4$ であり、 b 、 c は平均 $0.01 \leq b/c \leq 0.3$ である。)で表されるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂に、(B) 光重合開始剤存在下で(ただし、(A)成分100重量部(B)成分0.05～20重量部である)、活性エネルギー線を照射することにより硬化させることを特徴とする光伝送部材。

[7] 光伝送部材が光導波路である[5]記載の光伝送部材。

[8] 光導波路の形状がフィルム状である[7]記載の光伝送部材

[9] 活性エネルギー線が紫外線である[6]記載の光伝送部材。

[10] [1]記載の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を基板に塗布する工程、ついで塗布された該組成物に活性エネルギー線を照射することにより硬化させる工程からなることを特徴とする光伝送部材の製造方法。

[11] [1]記載の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物を基板に塗布し、塗布物に活性エネルギー線を照射し硬化させて下部クラッド層を形成し、この下部クラッド層上に[1]記載の活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物(ただし、その硬化物の屈折率はクラッド層用の硬化物より大である)を塗布し、塗布物に活性エネルギー線照射により硬化させてコア層を形成し、このコア層を必要に応じて所望形状に加工し、このコア層上、あるいは、所望形状のコア層上と下部クラッド層上に[1]記載の活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を塗布し、塗布物に活性エネルギー線照射により硬化させて上部クラッド層を形成することを特徴とする光導波路の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

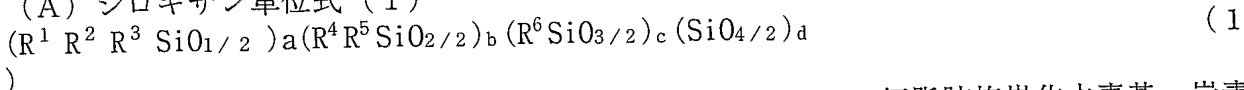
本発明の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、紫外線に代表される活性エネルギー線(高エネルギー線)を照射すると速やかに硬化し、硬化物はフィルム状、薄膜状であっても形態保持性に優れている。すなわち、容易に変形しない程度の硬度と弾性を有し、そり、クラック発生がほとんどない。また、耐溶剤性が優れている。し

たがって、フィルム状、薄膜状の部材として使用するのに有用である。硬化物は、通信波長帯での光透過率が高く、伝送損失が僅少である。従来のものに比べて屈折率制御が容易であり、高温に曝されても光透過率や屈折率の変化がわずかである。したがって、本発明の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、光伝送部材の製造にきわめて有用である。本発明の光伝送部材は、形態保持性と耐溶剤性に優れ、通信波長帯での光透過率が高く、高温に曝されても光透過率や屈折率の変化がわずかであるので、近赤外光域における光集積回路用材料および光通信用材料として好適である。本発明の光伝送部材の製造方法は、簡便、効率的であり、生産性に優れている。コア形状の加工が容易であり、反応性イオンエッチングを使用する手法に比べて製造時間を大幅に短縮することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

(A) シロキサン単位式 (1)



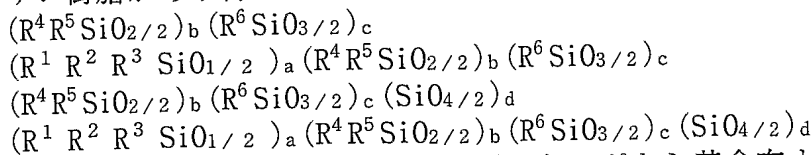
(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は炭素原子数 1 ~ 6 の一価脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 ~ 10 の一価芳香族炭化水素基およびエポキシ基含有一価炭化水素基から選択される有機基であり、エポキシ基含有一価炭化水素基を有するシロキサン単位が一分子中 2 ~ 50 モル% であり、全有機基の 15 モル% 以上が炭素原子数 6 ~ 10 の一価芳香族炭化水素基であり、 $a + b + c + d = 1$ であり、 a は平均 $0 \leq a < 0.4$ であり、 b は平均 $0 < b < 0.5$ であり、 c は平均 $0 < c < 1$ であり、 d は平均 $0 \leq d < 0.4$ であり、 b 、 c は平均 $0.01 \leq b/c \leq 0.3$ である。

a , b , c , d は、各シロキサン単位の合計モル数を 1 とした場合の各シロキサン単位の平均モル数を意味しており、各シロキサン単位が一分子中に平均何モル% 含まれているかを示している。したがって、 $a + b + c + d = 1$ である。

シロキサン単位式 (1) で表されるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂は、本発明の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の主成分であり、エポキシ基を含有しているので、(B) 光重合開始剤存在下で紫外線に代表される活性エネルギー線照射により迅速に硬化する。

【0011】

エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 (A) は、 $(R^4 R^5 SiO_{2/2})$ 単位および $(R^6 SiO_{3/2})$ 単位は必須であるが、 $(R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2})$ 単位および $(SiO_{4/2})$ 単位は任意の構成単位である。したがって、次のような単位からなるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂があり得る。



$(R^1 R^2 R^3 SiO_{1/2})$ 単位が多すぎるとエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 (A) の分子量が低下するので $0 \leq a < 0.4$ であり、 $(SiO_{4/2})$ 単位が導入されると、エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 (A) の硬化物の硬度が顕著に増加して脆くなりやすい。そのため、 d は平均 $0 \leq d < 0.4$ であり、好ましくは $0 \leq d < 0.2$ であり、さらに好ましくは $d = 0$ である。また、必須構成単位である $(R^4 R^5 SiO_{2/2})$ 単位と $(R^6 SiO_{3/2})$ 単位のモル比率 b/c は、平均 0.01 以上 0.3 以下である。この範囲を外れる場合には、該エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 (A) の製造時に不溶性副成物を生じたり、硬化物の靱性が低下してクラックが入りやすくなったり、硬化物の強度および弾性率が低すぎて傷つきやすくなる。モル比率 b/c の好ましい範囲は、平均 0.01 以上 0.25 以下であり、より好ましい範囲は、平均 0.02 以上 0.25 以下である。エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 (A) は、 $(R^4 R^5 SiO_{2/2})$ 単位と $(R^6 SiO_{3/2})$ 単位を必須とするので、分子構造は主に分岐鎖状、網状ないし 3 次元状である。

【0012】

ケイ素原子に結合した炭素原子数1～6の一価脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の一価飽和脂肪族炭化水素基；ビニル基、アリル基、ヘキセニル基等の一価不飽和脂肪族炭化水素基が例示される。また、ケイ素原子に結合した炭素原子数6～10の一価芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基が例示される。光学特性の重要な性質である屈折率は、一価炭化水素基の種類を変えることによって調節される。メチル基等の一価脂肪族炭化水素基を主たる置換基にすると、屈折率は1.5未満となりやすく、フェニル基等の一価芳香族炭化水素基を主たる置換基にすると1.5以上の屈折率になりやすい。該一価飽和脂肪族炭化水素基がメチル基であり、該一価芳香族炭化水素基がフェニル基であることが好ましい。一価不飽和脂肪族炭化水素基を含有する場合は、ビニル基が好ましい。

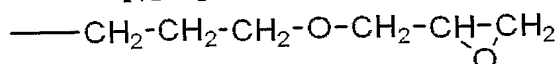
【0013】

また、(A)成分において全有機基の15モル%以上が一価芳香族炭化水素基であることが好ましく、より好ましくは20モル%以上であり、最も好ましくは25モル%以上である。一価芳香族炭化水素基の含有量がこの範囲下限未満であると、本発明の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の硬化物は通信波長領域での光透過率が低くなり、靱性が低下して硬化物にクラックが発生しやすくなるためである。

【0014】

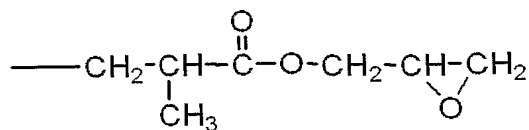
(A)成分において、エポキシ基含有一価炭化水素基を有するシロキサン単位は全シロキサン単位の平均2～50モル%の範囲であり、好ましくは、10～40モル%であり、より好ましくは15～40モル%である。該シロキサン単位が2モル%未満であると、硬化時の架橋密度が低く光伝送部材として十分な硬度を得ることができない。一方、該単位が平均50モル%を超えると硬化物の光透過性および耐熱性の低下を招くので不適である。エポキシ基含有一価炭化水素基は、そのエポキシ基がケイ素原子に直結することはなく、エポキシ基がアルキレン基を介してケイ素原子に結合していることが好ましい。3-（グリシドキシ）プロピル基、

【化1】



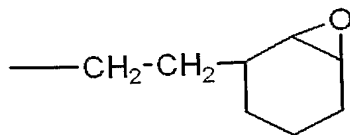
2-（グリシドキシカルボニル）プロピル基、

【化2】



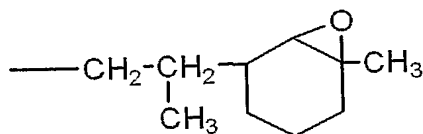
2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチル基、

【化3】



2-（4-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシル）プロピル基

【化4】



が例示される。

【0015】

エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 (A) の具体例としては、(Me₂SiO₂

$\text{SiO}_3/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_3\text{SiO}_1/2$), ($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$) および ($\text{SiO}_4/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), ($\text{MeSiO}_3/2$), および ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Ph}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{MePhSiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^2\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^3\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^4\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{MeViSiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^3\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), ($\text{MeSiO}_3/2$), および ($\text{E}^3\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Ph}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^3\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{Ph}_2\text{SiO}_2/2$), および ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{Ph}_2\text{SiO}_2/2$), および ($\text{E}^3\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{ViSiO}_1/2$), ($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_3\text{SiO}_1/2$), ($\text{Ph}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), および ($\text{E}^3\text{SiO}_3/2$) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), ($\text{E}^3\text{SiO}_3/2$), および (SiO_2) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{Ph}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$), および (SiO_2) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_3\text{SiO}_1/2$), ($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), ($\text{E}^1\text{SiO}_3/2$), および (SiO_2) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂、($\text{Me}_3\text{SiO}_1/2$), ($\text{Me}_2\text{SiO}_2/2$), ($\text{PhSiO}_3/2$), ($\text{E}^3\text{SiO}_3/2$), および (SiO_2) 単位からなるオルガノポリシロキサン樹脂 [ここで、Meはメチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基、 E^1 は3-(グリシドキシ)プロピル基、 E^2 は2-(グリシドキシカルボニル)プロピル基、 E^3 は2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 E^4 は2-(4-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基を表す。以下同じ。]がある。

【0016】

これらのエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)は従来から知られている製造方法、例えば、特開平6-298940に開示されている方法で製造することができる。

例えば、式 $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiCl}_2$ のシランと式 R^6SiCl_3 のシランを共加水分解縮合する方法、これらシランに必要な応じて式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiCl}$ のシランのみ、式 SiCl_4 のシランのみ、または式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiCl}$ のシランと SiCl_4 のシランを加えて共加水分解縮合する方法；前記複数のシラン中の塩素原子をメトキシ基またはエトキシ基に置換した複数のシランを共加水分解縮合する方法がある(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は炭素原子数1~6の一価脂肪族炭化水素基、炭素原子数6~10の一価芳香族炭化水素基およびエポキシ基含有一価炭化水素基から選択される有機基である)。また、ジメチルジクロロシランとフェニルトリクロロシラン、あるいは、メチルジクロロシランとメチルトリクロロシランとフェニルトリクロロシランを共加水分解縮合してシラノール基含有メチルフェニルポリシロキサン樹

脂を製造した後、反応系を塩基性にし、3-(グリシドキシ)プロピルトリメトキシシランのようなエポキシ基含有オルガノトリアルコキシシランを加えて縮合反応を行うことにより、3-(グリシドキシ)プロピル基のようなエポキシ基含有基がケイ素原子に結合したメチルフェニルポリシロキサン樹脂を製造する方法がある。平均単位式(1)中のa, b, c, dは、各原料シランの仕込み量、モル比を調整することにより調整することができる。

【0017】

ところが、該オルガノポリシロキサン樹脂は、その製造方法や製造条件によってはそのケイ素原子上に水酸基、アルコキシ基が残存することがある。これらの置換基は、該オルガノポリシロキサン樹脂の保存安定性に悪影響を及ぼしたり、該オルガノポリシロキサン樹脂の硬化物の耐熱性低下の原因になったりするので可能な限り少なくすることが好ましい。例えば、該オルガノポリシロキサン樹脂を微量の水酸化カリウム存在下で加熱することにより、更なる脱水縮合反応あるいは脱アルコール縮合反応を起こさせて、これら置換基含有量を減少させることができる。これら置換基含有量の好ましい範囲は、ケイ素原子上の全置換基の2モル%以下であり、より好ましくは1モル%以下である。

【0018】

これらエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)の数平均分子量に特に制限されないが、硬化物の靱性および有機溶媒に対する溶解性を考慮すると 10^3 以上 10^6 以下が好ましい。

【0019】

光重合開始剤(B)はエポキシ基含有オルガノポリシロキサンの光重合開始剤として用いられているものであれば特に制限されず、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、セレノニウム塩、フォスフォニウム塩、ジアゾニウム塩、パラトルエンスルフォナート、トリクロロメチル置換トリアジン、トリクロロメチル置換ベンゼンが例示される。

【0020】

スルホニウム塩としては、式： $R^7_3 S^+ X^-$ で表されるものが好ましい。式中の R^7 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素原子数1-6のアルキル基；フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、トリル基、プロピルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素原子数1-24のアリール基もしくは置換アリール基であり、式中 X^- は SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, HSO_4^- , ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$ 等の非求核性非塩基性陰イオンを表す。ヨードニウム塩としては、式： $R^7_2 I^+ X^-$ で表されるものが好まし、式中の R^7 、 X^- は上記どおりである。セレノニウム塩としては、式： $R^7_3 Se^+ X^-$ で表されるものが好ましく、式中の R^7 、 X^- は上記どおりである。フォスフォニウム塩としては、式： $R^7_4 P^+ X^-$ で表されるものが好ましく、式中の R^7 、 X^- は上記どおりである。ジアゾニウム塩としては、式： $R^7 N_2^+ X^-$ で表されるものが好ましく、式中の R^7 、 X^- は上記どおりである。パラトルエンスルフォナートとしては、式： $CH_3 C_6 H_4 SO_3 R^8$ で表されるものが好ましく、式中の R^8 はベンゾイルフェニルメチル基、フタルイミド基などの電子吸引性基を含む有機基である。トリクロロメチル置換トリアジンとしては、 $[CC1_3]_2 C_3 N_3 R^9$ で表されるものが好ましく、式中の R^9 はフェニル基、置換および未置換フェニルエチニル基、置換および未置換フラニルエチニル基などの電子吸引性基である。トリクロロメチル置換ベンゼンとしては、 $CC1_3 C_6 H_3 R^7 R^{10}$ で表されるものが好ましく、式中の R^7 は上記どおりであり、 R^{10} は、ハロゲン基、ハロゲン置換アルキル基等のハロゲン含有基を表す。

【0021】

入手の容易さやエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)との混和性を考慮すると、好ましい光重合開始剤としては、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリ(p-トリル)スルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、p-ターシャリーブチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ

フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-ターシャリーブチルフェニルビフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルセレノニウムテトラフルオロボレート、テトラフェニルフォスフォニウムテトラフルオロボレート、テトラフェニルフォスフォニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレート、ベンゾイルフェニルメチルパラトルエンスルフォナート、ビストリクロロメチルフェニルトリアジン、ビストリクロロメチルフラニルトリアジン、p-ビストリクロロメチルベンゼン等が挙げられる。この中で、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジ(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、p-クロロフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレートがより好ましく使用される。

【0022】

有機溶媒(C)は、必須成分ではないが、成形加工時の温度においてエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)が固形状や、粘ちょうな液状である場合は必要であり、エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)をフィルム状に成形する場合にも必要である。また、光重合開始剤(B)がエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)に溶解しない場合はこれを溶解するためにも必要である。有機溶媒(C)は、エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)および光重合開始剤(B)を溶解できれば、その種類は特に制限されないが、沸点が80℃～200℃のものが推奨される。具体的には、イソプロピルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、エトキシ-2-プロパノールアセテート、メトキシ-2-プロパノールアセテート、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン等が挙げられる。このような有機溶媒は単独で使用してもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。

【0023】

本発明の活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物は、前記したエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)100重量部、光重合開始剤(B)0.05～20重量部、および有機溶媒(C)0～5000重量部からなる。(A)成分が液状である場合や、(A)成分と(B)成分の混和性が非常に良好な場合は、(C)成分を必ずしも配合する必要はない。(B)成分の使用量が0.05重量部未満であると硬化が不十分であり、また、20重量部を超える場合には、残存した該触媒による光学特性の悪化につながるので不適切である。また、(C)成分の配合量が5000重量部を超えると、後述する光伝送部材等の製造時に良質の薄膜を得にくくなるので不適である。(C)成分の配合量は、その種類と(A)成分と(B)成分の性状や溶解性によって変わってくるが、通常1～1000重量部が好ましく、1～500重量部がより好ましい。

【0024】

本発明の活性エネルギー線硬化性ポリシロキサン樹脂組成物がフィルム状硬化物用や、光伝送部材製造用である場合は、常温で液状であり、特に粘度が25℃において20～10,000mPa・sであることが好ましい。この範囲を外れると、作業性が低下し、光学的に良質の薄膜が得られにくい。

【0025】

本発明の活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物から得られる硬化物の屈折率は、エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)の置換基である一価脂肪族炭化水素基(典型的にはメチル基)と一価芳香族炭化水素基(典型的にはフェニル基)のモル比を変更することにより精密に調整することができる。一価芳香族炭化水素基の比率が増すと高屈折率、一価脂肪族炭化水素基が増えると低屈折率となる。本発明の活性

エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物から光導波路を製造する場合、コア用オルガノポリシロキサン樹脂硬化物はクラッド用オルガノポリシロキサン樹脂硬化物より屈折率を高くすることが必要なので、コア用オルガノポリシロキサン樹脂組成物中の一価芳香族炭化水素基の量をクラッド用オルガノポリシロキサン樹脂組成物中のそれよりも高くする。そのためには、[一価脂肪族炭化水素基] / [一価芳香族炭化水素基] のモル比率の異なる2種のオルガノポリシロキサン樹脂をコア用、クラッド用に使い分ける方法、および／またはこれら2種のオルガノポリシロキサン樹脂を異なった比率で混合する方法等を採用することができる。

【0026】

本発明の、光重合開始剤(B)存在下でのエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)への活性エネルギー線照射による硬化物からなる光伝送部材は、フィルム状、薄膜状であっても形態保持性が優れている。すなわち、容易に変形しない程度の硬度と弾性を有し、そり、クラック発生がほとんど観察されない。また、可視光領域においては反射を除けばほぼ100%の光透過率を有する。また、偏光子を用いて測定する限りにおいては、偏光は観測されないことから、複屈折は無視できる程度に小さい。また、260℃まで加熱しても当初の形状を保っており、重量変化は1%以下であることから、フッ素化ポリメチルメタクリレート樹脂のような光学材料用熱可塑性樹脂以上の耐熱性を有していると言える。

【0027】

本発明の光伝送部材は、パッシブ系部材、アクティブ系部材の双方で使用可能である。具体的には、非分岐光導波路、分岐光導波路、合分波器、光学接着剤等のパッシブ伝送部材、導波路型光スイッチ、導波路型光変調器、光減衰器、光増幅器等のアクティブ伝送部材が例示される。

【0028】

本発明の光重合開始剤存在下でのエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)への活性エネルギー線照射による硬化物からなる光伝送部材の製造方法について説明する。該光伝送部材は、以下の1)、2)からなる工程により製造することができる。まず、1) 活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を基板上に均一に塗布した後、必要に応じて風乾または加熱することにより有機溶媒(C)を除去してエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)と光重合開始剤(B)からなる均一な厚みの薄膜を得る。ここで用いる基板としては、表面が平滑であり、溶媒および硬化用の活性エネルギー線および熱に対して安定であるものが好ましく、シリコンウエハー、ガラス、セラミック、耐熱性プラスチックが例示される。塗布する方法としてはスピンコート法が一般的であり、この後の加熱温度は、30℃以上120℃以下の範囲が好適である。続いて2) 得られた薄膜に活性エネルギー線を照射して硬化させる。ここで使用される活性エネルギー線は高エネルギー線とも称され、紫外線、電子線、放射線が例示されるが、安全性と設備コストの点で紫外線が好ましい。紫外線発生源としては高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、Xe-Hgランプ、ディープUVランプが好適である。紫外線の照射量は、100~8000 mJ/cm² が好ましい。使用するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)の種類によっては、活性エネルギー線照射のみでは硬化が完結しないことがある。この場合は、活性エネルギー線照射後に薄膜を加熱(以下、後加熱と記述する)することにより硬化を完結することができる。後加熱の好ましい温度域は、50~200℃である。

【0029】

このように、1) 基板上に活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を塗布し、2) 塗布された活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物に紫外線に代表される活性エネルギー線を照射し、必要に応じて後加熱することにより指定波長域で透過性の高い光伝送部材が製造されるが、必要に応じて基板から剥がすことによりフィルム状光伝送部材が得られる。また、この1)の工程、2)の工程を繰り返すことにより、光伝送部材の典型例である光導波路を製造することも可能である。光導波路の典型的な製造方法を例示する。

まず、基板上にクラッド用活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物をスピンコートし、塗布物に活性エネルギー線照射により硬化させて下部クラッド層を形成する。次いで、この下部クラッド層上にコア用活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物をスピンコートし、塗布物に活性エネルギー線照射により硬化させてコア層を形成し、このコア層を必要に応じて所望の形状に加工してクラッド層より屈折率の高いコア層を形成する。このコア層を所望の形状に加工、すなわち、パターン化するためには、その形状が描画されたフォトリソマスクを介してコア層に活性エネルギー線を照射し、必要に応じて上記の後加熱を行った後、有機溶媒を使用して未露光部を溶解除去するとよい。ここで使用する有機溶媒としては、(C) 有機溶媒がよい。このコア層上、あるいは、パターン化されたコア層上と下部クラッド層上にクラッド用活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を塗布し活性エネルギー線照射により硬化させて上部クラッド層を形成すると、クラッド層-コア層-クラッド層からなる光導波路が得られる。前記と同様、基板から剥がすことにより、フィルム状光導波路が得られる。また、下部クラッド層を形成後基板から剥がしてフィルム状とした後、そのフィルム状物である下部クラッド層上に上記要領にしたがってコア層、ついで上部クラッド層を形成することによりフィルム状光導波路を製造することもできる。上記製造方法において、コア用活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物の硬化物は、クラッド用活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物の硬化物よりも大きな屈折率を有している。活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を塗布する際には、スピンコート法の代わりに、溶媒キャスト法を使用してもよい。

【0030】

[実施例]

本発明を具体的に説明するために以下に実施例を記すが、本発明はこれらに限定されるものではない。使用したエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A)の構造は、¹³C NMRおよび²⁹Si NMRを測定して決定した。数平均分子量の測定にはGPCを使用し、ポリスチレン標品との比較から数平均分子量を算出した。シラノール基とメトキシ基含有量は、²⁹Si NMR法により測定した。活性エネルギー線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を硬化させるための活性エネルギー線源は、山下電装株式会社製ディープUV照射装置を使用した。硬化物の屈折率はプリズムカップリング法により、波長1.55μmにて測定し、膜厚は、Tencor製アルファステップ200により測定した。また、硬化物の光透過率は、厚さ5mmの平板を作成し、自記分光光度計により波長1550nmで測定した。光損失値は、硬化物については1550nmでの値をプリズムカップリング法により、光導波路については1550nmでの値をカットバック法により測定した。硬化物の偏光依存性は、偏光子を用いた光学顕微鏡により観察した。硬化物の耐熱性は、10℃/minの速度で280℃まで昇温した際の重量変化を熱重量分析により評価した。尚、下記の平均単位式中Me, Ph, Vi, E³はそれぞれメチル基、フェニル基、ビニル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基を意味する。

【0031】

[参考例1] エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂(A1)の調製

トルエン500g、2-プロパノール142g、水142gの混合物中でフェニルトリクロロシラン505g、ジメチルジクロロシラン47gの混合物を共加水分解縮合してシラノール基含有メチルフェニルポリシロキサン樹脂溶液を調製した。この溶液を炭酸水素ナトリウム飽和水溶液により中和し、水洗し、加熱下で水を完全に除去した。この残液に2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン226g、50重量%水酸化カリウム水溶液2gを加え、加熱下攪拌しつつ、水、メタノールおよびトルエンを共沸脱水により除いた。この操作中、適宜トルエンを加え、固形分濃度を約50重量%に保持した。シラノール基の脱水縮合反応が終了後、さらに数時間還流を続けて平衡化反応を終了した。冷却後、固体酸性吸着剤で反応系を中和し、該吸着剤をろ別することにより、平均単位式： $[\text{Me}_2\text{SiO}_2/2]_{0.10}[\text{PhSiO}_3/2]_{0.65}[\text{E}^3\text{SiO}_3/2]_{0.25}$ を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂のトルエン

溶液（固形分：499 g）を得た。このエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の数平均分子量は2500であり、フェニル基含有量は59モル%であり、シラノール基とメトキシ基の合計含有量は0.8モル%であった。下記の実施例用にトルエンを除去した。

【0032】

[参考例2] エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂（A2）の調製

出発原料としてフェニルトリクロロシラン315 g、メチルトリクロロシラン191 g、ジメチルジクロロシラン55 g、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン262 gを使用した以外は、参考例1と同様に反応を行って、平均単位式： $[\text{Me}_2\text{SiO}_2/2] 0.10$ $[\text{MeSiO}_3/2] 0.30$ $[\text{PhSiO}_3/2] 0.35$ $[\text{E}^3\text{SiO}_3/2] 0.25$ を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂のトルエン溶液（固形分：490 g）を調製した。このエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の数平均分子量は3700であり、フェニル基含有量は32モル%であり、シラノール基とメトキシ基の合計含有量は0.9モル%であった。下記の実施例用にトルエンを除去した。

【0033】

[参考例3] エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂（A3）の調製

出発原料としてフェニルトリクロロシラン423 g、ジメチルジクロロシラン23.5 g、トリメチルクロロシラン39.5 g、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン269 gを使用した以外は、参考例1と同様に反応を行って、平均単位式： $[\text{Me}_2\text{ViSiO}_1/2] 0.10$ $[\text{Me}_2\text{SiO}_2/2] 0.05$ $[\text{PhSiO}_3/2] 0.55$ $[\text{E}^3\text{SiO}_3/2] 0.30$ を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂のトルエン溶液（固形分：490 g）を調製した。このエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の数平均分子量は1700であり、フェニル基含有量は44モル%であり、シラノール基とメトキシ基の合計含有量は0.6モル%であった。下記の実施例用にトルエンを除去した。

【0034】

[参考例4] エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂（A4）の調製

出発原料としてフェニルトリクロロシラン505 g、メチルビニルジクロロシラン52 g、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン226 gを使用した以外は、参考例1と同様に反応を行って、平均単位式： $[\text{MeViSiO}_2/2] 0.10$ $[\text{PhSiO}_3/2] 0.65$ $[\text{E}^3\text{SiO}_3/2] 0.25$ を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂のトルエン溶液（固形分：499 g）を調製した。このエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の数平均分子量は2600であり、フェニル基含有量は59モル%であり、シラノール基とメトキシ基の合計含有量は0.8モル%であった。下記の実施例用にトルエンを除去した。

【0035】

[参考例5] エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂（A5）の調製

出発原料としてフェニルトリクロロシラン423 g、ジメチルジクロロシラン77 g、テトラメトキシシラン61 g、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン246 gを使用した以外は、参考例1と同様に反応を行って、平均単位式： $[\text{Me}_2\text{SiO}_2/2] 0.15$ $[\text{PhSiO}_3/2] 0.50$ $[\text{E}^3\text{SiO}_3/2] 0.25$ $[\text{SiO}_4/2] 0.10$ を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂のトルエン溶液（固形分：499 g）を調製した。このエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の数平均分子量は3900であり、フェニル基含有量は48モル%であり、シラノール基とメトキシ基の合計含有量は1.0モル%であった。下記の実施例用にトルエンを除去した。

【実施例1】

【0036】

エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物の作製

上記参考例で得られたエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂（A1），（A2）

、(A3)、(A4)および(A5)、光重合開始剤(B)としてのビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、および有機溶媒(C)としてのトルエンを下記表1の組成(単位:重量部)で混合して紫外線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物1~紫外線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物5を調製した。

【0037】

【表1】

表1

	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5
(A1)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
(A2)					
(A3)					
(A4)					
(A5)					
(B)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(C)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
屈折率	1.53	1.50	1.54	1.54	1.53
光透過率(%)	95.8	94.0	95.0	95.9	95.2
重量減少(%)	0.9	0.9	1.0	0.9	0.8

【0038】

チャンバー閉鎖系において、これら各液状組成物をシリコン基板上に2000rpmで30秒間スピンコートし、50℃で15分間放置してトルエンを除去した。シリコン基板上の薄膜に照射量 3 J/cm^2 の紫外線を照射し、さらに150℃で1分間加熱することにより、それぞれ均一な厚さ7~8 μm のエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の硬化物を得た。これら各硬化物は透明であり、容易に変形しない程度の硬さと弾性を有し、十分な自己保持強度を有しており、トルエン中に一晚浸漬しても溶解、膨潤等による変化は観測されなかった。次に、ポリテトラフルオロエチレン樹脂製容器に各液状組成物を入れ、室温で一日放置後50℃に昇温してトルエンを除去した。該容器内の各組成物に照射量 10 J/cm^2 の紫外線を照射して厚さ5mmのエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の硬化物を作製し、屈折率と光透過率を測定した。それらの値も表1に示した。各硬化物の通信波長領域での光透過率は94%以上であり、光学損失値は0.5dB/cm以下であり、光伝送部材として使用するに十分な値を有していた。

【実施例2】

【0039】

エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の硬化物からなるチャンネル型光導波路の作製
チャンバー閉鎖系において、表1の組成物2をシリコン基板上に2000rpmで30秒間スピンコートし、50℃で15分間放置してトルエンを除去した。シリコン基板上の薄膜に照射量 3 J/cm^2 の紫外線を照射し、さらに150℃で1分間後加熱することにより、均一な厚さ8 μm のエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の硬化物薄膜を得た。次に、この硬化物薄膜を下部クラッド層とし、その上に表1の組成物1を上記と同条件でスピンコートし、50℃で15分間放置してトルエンを除去した。組成物1の薄膜に、線幅7 μm 、長さ5cmの長方形の光路形状を有するガラスマスクを通して照射量 3 J/cm^2 の紫外線を照射し、150℃で1分間加熱することにより、露光部を硬化させた

。未露光部をメチルイソブチルケトンで溶解除去することにより、均一な厚さ $7\mu\text{m}$ 、線幅 $7\mu\text{m}$ 、長さ 5cm のエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の硬化物からなるコアパターンを調製した。このようにして作製した下部クラッド層とコアパターン上に、表 1 の組成物 2 をチャンバー閉鎖系において 1000rpm で 30 秒間スピコートし、 50°C で 15 分間放置してトルエンを除去し、照射量 $3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、 150°C で 1 分間後加熱して、下部クラッド層とコアパターン上に厚さ $15\mu\text{m}$ のエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂の硬化物からなる上部クラッド層を形成した。このようにして作製したチャネル型光導波路は、コアとクラッド間のインターミキシングがなく、光損失値は $0.4\text{dB}/\text{cm}$ であった。この光導波路を空气中で加熱したところ 280°C までの重量減少は 1% 以下であった。このことから、この光導波路は耐熱性に優れていることが確認された。

【実施例 3】

【0040】

エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなるチャネル型光導波路の作製
上記参考例で得られたエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 (A1)、(A2)、
光重合開始剤 (B) としてビス (ドデシルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチ
モネート、および有機溶媒 (C) としてのトルエンを下記表 2 の組成 (単位: g) で混合
して紫外線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。

【0041】

【表 2】

表 2

	組成物 6	組成物 7
(A1)	30.0	30.0
(A2)		
(B)	1.0	1.0
(C)	10.0	10.0
屈折率	1.53	1.50

【0042】

チャンバー閉鎖系において、表 2 の組成物 7 をシリコン基板上に 500rpm で 15 秒間、ついで 1000rpm で 20 秒間スピコートし、 50°C で 15 分間放置してトルエンを除去した。シリコン基板上の薄膜に照射量 $3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、 150°C で 1 分間後加熱することにより、均一な厚さ $50\mu\text{m}$ のエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物の薄膜を得た。次に、この硬化物薄膜を下部クラッド層とし、その上に表 2 の組成物 6 を上記と同条件でスピコートし、 50°C で 15 分間放置してトルエンを除去した。この組成物 6 の薄膜に線幅 $50\mu\text{m}$ 、長さ 5cm の長方形の光路形状を有するガラスマスクを通して照射量 $3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、 150°C で 1 分間加熱することにより、露光部を硬化させた。未露光部をメチルイソブチルケトンで溶解除去することにより、均一な厚さ $48\mu\text{m}$ 、線幅 $50\mu\text{m}$ 、長さ 5cm のエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなるコアパターンを調製した。このようにして作製した下部クラッド層とコアパターン上に、表 2 の組成物 7 を溶媒キャスト法にてコーティングし、 50°C で 15 分間放置し、照射量 $3\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、 150°C で 1 分間後加熱して、コアパターン上の厚さ $55\mu\text{m}$ のエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる上部クラッド層を形成した。このようにして作製したチャネル型光導波路は、コアとクラッド間のインターミキシングがなく、光損失値は $0.4\text{dB}/\text{cm}$ であった。また、この光導波路を空气中で加熱したところ 280°C までの重量減少は 1% 以下であ

った。このことから、この光導波路は耐熱性に優れていることが確認された。

【実施例 4】

【0043】

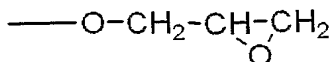
エポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなるスラブ型光導波路の作製
表 2 の組成物 7 をガラス基板上に溶媒キャスト法にてコーティングし、50℃で約 30 分間放置してトルエンを除去した。シリコン基板上の薄膜に照射量 3 J/cm^2 の紫外線を照射し、150℃で 1 分間後加熱することにより、均一な厚さ $60 \mu\text{m}$ のエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物薄膜を得た。その屈折率は、1.519 であった。次に、この硬化物薄膜を室温でガラス基板より剥離して下部クラッド層とし、その上に表 2 の組成物 6 を上記同様にコーティングし、50℃で約 30 分間放置してトルエンを除去し、組成物 6 の薄膜に照射量 3 J/cm^2 の紫外線を照射し、150℃で 1 分間加熱することにより、屈折率が 1.539 で均一な厚さ $55 \mu\text{m}$ を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなるコア層を形成した。このコア層上に、表 2 の組成物 7 を上記同様にコーティングし、50℃で約 30 分間放置してトルエンを除去し、照射量 3 J/cm^2 の紫外線を照射し、150℃で 1 分間加熱して、屈折率が 1.519 の均一な厚さ $60 \mu\text{m}$ を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物からなる上部クラッド層を形成した。このようにして作製したスラブ型光導波路フィルムは、コアとクラッド間のインターミキシングがなく、繰り返し曲げてクラックや剥離がおこらず、偏光依存性は観察されなかった。また、光損失値は 0.6 dB/cm であった。この光導波路を空気中で加熱したところ 280℃までの重量減少は 1% 以下であり、260℃で 2 分間熱処理してもコアークラッド間の屈折率差に変化は認められなかった。このことから、この光導波路は耐熱性に優れていることが確認された。

【0044】

【比較例 1】

特開平 9-124793 の実施例 1 に準じて、フェニルトリクロロシランとグリシジルアルコールのテトラヒドロフラン溶液に水を添加して室温で 2 時間攪拌することにより調製したシロキサン単位式： $[\text{PhE}^5\text{SiO}_2/2]_{0.51}[\text{PhSiO}_3/2]_{0.49}$
(式中 E^5 は式

【化 5】



で表されるグリシドキシ基) で表されるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 10 g と N-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート 2 g からなる液状の紫外線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。実施例 2 に準じた方法で、市販の紫外線硬化性液状エポキシ樹脂の硬化物をクラッド層とし、上記液状の紫外線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物の硬化物をコア層としたチャネル型光導波路を作製した。この導波路の光損失値は 0.1 dB/cm であった。また、実施例 4 に準じた方法で、市販の紫外線硬化性液状エポキシ樹脂の硬化物をクラッド層とし、上記液状の紫外線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物の硬化物をコア層としたスラブ型光導波路を作製した。このスラブ型光導波路を 260℃で 2 分間加熱処理したところ、コア層の屈折率が 0.8%、クラッド層の屈折率が 0.3% 上昇し、コアークラッド間の屈折率差が熱処理前に比べて変化した。また、これらの光導波路の重量は、加熱処理前に比べて 3% 以上低下した。このことから、この光導波路は耐熱性に劣ることが分かった。

【0045】

【比較例 2】

出発原料としてフェニルトリクロロシラン 505 g の代わりにフェニルトリクロロシラン 78 g およびメチルトリクロロシラン 302 g から成る混合物を使用した以外は参考例 1 と同じ方法で、平均単位式： $[\text{Me}_2\text{SiO}_2/2]_{0.10}[\text{MeSiO}_3/2]_{0.55}[\text{PhSiO}_3/2]_{0.10}[\text{E}^3\text{SiO}_3/2]_{0.25}$ を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 (数平均分子量: 4600、フェニル基含有量: 9 モル%

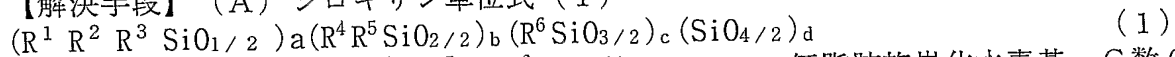
、シラノール基とメトキシ基の合計含有量：0.8モル%）を調製した。このエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂30g、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート1gおよびトルエン30gを混合して、液状の紫外線硬化性オルガノポリシロキサン樹脂組成物を調製した。この組成物を実施例1と同様の方法でスピンコートし、紫外線照射し、後熱処理を行って、均一な厚さ8.5 μ mのエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂硬化物を得た。この各硬化物は透明であり、容易に変形しない程度の硬さを有するなど十分な力学強度を有し、トルエン中に一晚浸漬しても溶解、膨潤等による変化は観測されなかったが、韌性に劣り、若干のクラックの発生が認められた。また、通信波長領域での光透過率は87%であり、光伝送部材として使用するには不十分であった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 活性エネルギー線照射により迅速に硬化し、フィルム状硬化物は形態保持性に優れ、硬化物は耐溶剤性に優れ、通信波長帯での光透過率が高く、高温に曝されても光透過率や屈折率の変化がわずかである活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物、かかる特性を有する光伝送部材、その製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) シロキサン単位式 (1)



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は C 数 1 ~ 6 の一価脂肪族炭化水素基、C 数 6 ~ 10 の一価芳香族炭化水素基およびエポキシ基含有一価炭化水素基から選択される有機基、エポキシ基含有一価炭化水素基を有するシロキサン単位が 2 ~ 50 モル% であり、全有機基の 15 モル% 以上が前記一価芳香族炭化水素基であり、 $a + b + c + d = 1$ 、 $0 \leq a < 0.4$ 、 $0 < b < 0.5$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 \leq d < 0.4$ 、 $0.01 \leq b/c \leq 0.3$) で表されるエポキシ基含有オルガノポリシロキサン樹脂 100 重量部、(B) 光重合開始剤 0.05 ~ 20 重量部、(C) 有機溶媒 0 ~ 5000 重量部からなる活性エネルギー線硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物。(B) 存在下での (A) への活性エネルギー線照射による硬化物である光伝送部材とその製造方法。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 1 2 4 5 2
受付番号	5 0 3 0 2 0 3 6 9 6 5
書類名	特許願
担当官	西村 明夫 2 2 0 6
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 2 5 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000110077
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号
【氏名又は名称】	東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000109185
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内 1 丁目 1 番 3 号
【氏名又は名称】	ダウ コーニング アジア株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	500295461
【住所又は居所】	アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 1 1, オーバーン, ウェスト ザルツバーグ ロード 2 2 0 0
【氏名又は名称】	ダウ コーニング コーポレーション

【代理人】

【識別番号】	100091579
【住所又は居所】	千葉県千葉市花見川区さつきが丘 1 丁目 4 3 番地の 2 7 アサ国際特許事務所 千葉オフィス
【氏名又は名称】	久保田 芳馨

特願 2 0 0 3 - 4 1 2 4 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 1 2 4 5 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 0 9 1 8 5]

1. 変更年月日 1 9 9 6 年 1 1 月 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内 1 丁目 1 番 3 号

氏 名 ダウ コーニング アジア株式会社

特願 2003-412452

出願人履歴情報

識別番号

[500295461]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

2000年 6月21日

新規登録

アメリカ合衆国, ミシガン 48611, オーバーン, ウェスト
ザルツバーグ ロード 2200
ダウ コーニング コーポレーション

出証番号

出証 2004-3121